

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. September 2002 (26.09.2002)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/074872 A1**

- 
- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 175/04, C08J 7/18
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03175
- (22) Internationales Anmelde datum:  
21. März 2002 (21.03.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
101 13 884.9 21. März 2001 (21.03.2001) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BAUMGART, Hubert [DE/DE]; Am Domsch 44 A, 48163 Münster (DE). MEISENBURG, Uwe [DE/DE]; Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE). JOOST, Karl-Heinz [DE/DE]; Dartmanns Kamp 7, 48317 Drensteinfurt (DE).
- (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

---

(54) Title: METHOD FOR COATING MICROPOROUS SURFACES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BESCHICHTEN MIKROPÖROSER OBERFLÄCHEN

**A1**  
**WO 02/074872 A1**  
(57) Abstract: The invention relates to a method for coating microporous surfaces, comprising pores with a width from 10 to 1.500 nm, by coating the surface in question with at least one coating material which may be hardened thermally, or by actinic radiation, whereupon the resulting layer(s) is/are hardened thermally and with actinic radiation. The coating material or one of the coating materials (a1) comprises at least one component (a11) with, as a statistical mean, at least two functional groups per molecule with at least one bond which may be activated by actinic radiation and which serves for cross-linking with actinic radiation and, optionally, (a12) at least one isocyanate reactive group, (a2) at least one thermally setting component with at least two isocyanate reactive groups and (a3) at least one polyisocyanate.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum Beschichten von mikroporösen Oberflächen, die Poren einer Weite von 10 bis 1.500 nm aufweisen, bei dem man die betreffenden Oberflächen mit mindestens einem thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff beschichtet, wonach man die resultierende(n) Schicht(en) thermisch und mit aktinischer Strahlung härtet, wobei der Beschichtungsstoff oder mindestens einer der Beschichtungsstoffe (a1) mindestens einen Bestandteil mit (a11) im statistischen Mittel mindestens zwei funktionellen Gruppen pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, die der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dient, und gegebenenfalls (a12) mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe, (a2) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen und (a3) mindestens ein Polyisocyanat enthält.

### Verfahren zum Beschichten mikroporöser Oberflächen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Beschichten, insbesondere zum Versiegeln, von mikroporösen Oberflächen aller Art, die Poren einer Weite von 10 bis 1.500 nm aufweisen, vor allem die mikroporösen Oberflächen von Formteilen aus Holz, Glas, Leder, Kunststoffen, Metallen, Mineralstoffen, insbesondere gebranntem und ungebranntem Ton, Keramik, Natur- und Kunststein oder Zement; Fasermaterialien, insbesondere Glasfasern, Keramikfasern, Kohlenstofffasern, Textilfasern, Kunststofffasern oder Metallfasern und Verbunden dieser Fasern; oder faserverstärkte Materialien, insbesondere Kunststoffe, die mit den vorstehend genannten Fasern verstärkt sind, speziell die porösen Oberflächen von SMC (Sheet Molded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds).

15

Bei der Beschichtung von porösen Oberflächen, die Poren einer Weite von 10 bis 1.500 nm aufweisen, mit thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen kommt es bei den zum Einbrennen der applizierten Beschichtungsstoffe angewandten Temperaturen häufig zum Ausgasen flüchtiger Bestandteile aus den Formteilen. Dies führt zu unerwünschten Oberflächenstörungen, wie Mikrobläschen (microbubbling, blistering).

Diese Probleme machen sich besonders unangenehm bei SMC und BMC bemerkbar.

25

SMC und BMC werden seit langer Zeit für die Herstellung komplex geformter sanitärer Artikel, Haushaltsgeräte und Bauteile, insbesondere für den Automobilbau, wie Schutzbleche, Kotflügel, Türen oder Reflektoren von Lampen, verwendet. Aufgrund ihrer Struktur und ihrer stofflichen Zusammensetzung auf der Basis von Glasfasern sind die SMC und BMC von hoher Temperaturbeständigkeit und ertragen Temperaturen

von 190 bis 200 °C. Dabei weisen sie nur eine geringe Deformation auf. Außerdem lassen sich die komplexen Artikel mit dieser Technologie leichter und mit größerer Genauigkeit herstellen als mit verstärkten thermoplastischen Kunststoffen.

5

Ein Nachteil der SMC und BMC ist, daß sie an ihrer Oberfläche mikroporös sind und deshalb nicht direkt beschichtet werden können, weil es in der Beschichtung bei 70 bis 80°C zur Bildung von Mikrobläschen durch ausgasende Monomere wie Styrol kommt.

10

Zur Lösung dieser Probleme hat der aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 20 799 A 1 bekannte Beschichtungsstoff einen wesentlichen Beitrag geleistet.

15 Der aus der deutschen Patentanmeldung bekannte thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoff enthält

(a1) mindestens einen Bestandteil, beispielsweise ein Urethan(meth)acrylat, mit

20

(a11) mindestens zwei funktionellen Gruppen, beispielsweise Acrylatgruppen, welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und gegebenenfalls

25

(a12) mindestens einer funktionellen Gruppe, beispielsweise Hydroxylgruppen, welche mit einer komplementären funktionellen Gruppe (a22) im Bestandteil (a2) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können,

30 und

- (a2) mindestens einen Bestandteil, beispielsweise ein Isocyanatoacrylat,  
mit
- 5 (a21) mindestens zwei funktionellen Gruppen, beispielsweise  
Acrylatgruppen, welche der Vernetzung mit aktinischer  
Strahlung dienen, und
- 10 (a22) mindestens einer funktionellen Gruppe, beispielsweise eine  
Isocyanatgruppe, welche mit einer komplementären  
funktionellen Gruppe (a12) im Bestandteil (a1) thermische  
Vernetzungsreaktionen eingehen kann,
- sowie gegebenenfalls
- 15 (a3) mindestens einen Photoinitiator,
- (a4) mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung,
- 20 (a5) mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch  
härtbaren Reaktivverdünner,
- (a6) mindestens ein Lackadditiv und/oder
- (a7) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil,  
25 mit der Maßgabe, daß der Beschichtungsstoff mindestens einen thermisch  
härtbaren Bestandteil (a7) enthält, wenn der Bestandteil (a1) keine  
funktionelle Gruppe (a12) aufweist.
- 30 Für den bekannten Beschichtungsstoff ist es somit wesentlich, daß er  
einen Bestandteil (a2) enthält. Als Bestandteile (a7) kann der bekannte

Beschichtungsstoff thermisch härtbare Bindemittel und/oder Vernetzungsmittel, beispielsweise blockierte Polyisocyanate, enthalten.

Der bekannte Beschichtungsstoff liefert Beschichtungen und  
5 Versiegelungen, die ohne großen Aufwand wirksam die Bildung von Mikrobläschen unterdrücken und eine glatte, von Oberflächenstrukturen wie Orangen haut freie Oberfläche aufweisen, welche keine Nachbehandlung erfordert, und leicht und sicher überlackiert werden kann, ohne daß sich danach Probleme der Zwischenschichthaftung  
10 ergeben. Die Überlackierbarkeit bleibt auch dann noch erhalten, wenn die Versiegelung oder Primerschicht auf elektrisch leitfähigen erfindungsgemäßigen Oberflächen mit einem Elektrotauchlack überlackiert wird. Dies ermöglicht es, die entsprechenden SMC oder BMC direkt in beispielsweise unbeschichtete Automobilkarosserien einzubauen und in  
15 gleicher Weise wie die Metallteile elektrophoretisch zu beschichten.

Aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 30 665 A 1, DE 199 30 067 A 1 und DE 199 30 664 A 1 oder DE 199 24 674 A 1 sind thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe bekannt, die

20

(a1) mindestens einen Bestandteil, beispielsweise ein Urethan(meth)acrylat, mit

25

(a11) im statistischen Mittel mindestens zwei funktionellen Gruppen pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, die der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dient, beispielsweise Acrylatgruppen, und gegebenenfalls

30

(a12) mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe, beispielsweise eine Hydroxylgruppe,

- (a2) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen, bei dem es sich zwingend um Copolymerivate olefinisch ungesättigter Monomere mit Diphenylethylen und seinen Derivaten handelt,

5 und

- (a3) mindestens ein Polyisocyanat
- 10 enthalten. Außerdem werden die entsprechenden Beschichtungsverfahren beschrieben, wobei als Substrate alle zu lackierenden Oberflächen in Betracht kommen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von Hitze nicht geschädigt werden.
- 15 Beispielsweise können Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien eingesetzt werden. Allen vier deutschen Patentanmeldungen liegt die Aufgabe zugrunde,
- 20 Beschichtungsstoffe bereitzustellen, deren Bindemittel einfach hergestellt und in ihrem Eigenschaftsprofil sozusagen maßgeschneidert werden können. Diese Aufgabe wird mit Hilfe der durch Diphenylethylen kontrollierten radikalischen Copolymerisation gelöst. Probleme, die mit einer mikroporösen Oberfläche verbunden sind, und
- 25 Lösungsmöglichkeiten hierfür werden nicht angesprochen. Außerdem ist das bekannte Beschichtungsverfahren auf Beschichtungsstoffe, die obligatorisch Copolymerivate von Diphenylethylen und seinen Derivaten enthalten, beschränkt.
- 30 Bei allen Vorteilen, die die bekannten Beschichtungsverfahren aufweisen, genügen sie bei der Beschichtung von komplex geformten Formteilen

noch nicht in vollem Umfang den weiter gestiegenen Anforderungen des Marktes. So ist die Härtung der Beschichtungen in den Schattenzonen der Formteile häufig nicht ausreichend, um eine gute Schleif- und Polierbarkeit der Beschichtungen, insbesondere der Versiegelungen, zu gewährleisten.

- 5 Dies ist aber vor allem bei der Herstellung von besonders hochwertigen SMC und BMC von Nachteil.

Darüber hinaus ist noch aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/40170 ein Naß-in-naß-Verfahren bekannt, bei dem man eine Schicht 10 aus einem Basislack mit einem Klarlack überschichtet, wonach man die resultierende Klarlackschicht vor dem gemeinsamen Einbrennen mit aktinischer Strahlung bestrahlt. Der Klarlack enthält, bezogen auf seinen Festkörper, 50 bis 98 Gew.-% aus einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im 15 wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen ist, und 2 bis 50 Gew.-% aus einem unter Einwirkung von aktinischer Strahlung durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen 20 härtbaren System B). Vorzugsweise enthält das System A) ein hydroxyfunktionelles Acrylatbindemittel, dessen Glasübergangstemperatur jedoch nicht näher spezifiziert wird. Darüber hinaus kann das System (B) ein Einkomponentensystem oder ein Zwei- oder Mehrkomponentensystems sein. Ob der bekannte Klarlack in der Lage ist, 25 Probleme zu lösen, die mit der Beschichtung von mikroporösen Oberfläche einhergehen, lässt sich der internationalen Patentanmeldung nicht entnehmen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur 30 Beschichtung von mikroporösen Oberflächen, die Poren einer Weite von 10 bis 1.500 nm aufweisen, bereitzustellen, das die Nachteile des

Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern unter vollem Erhalt des bisher erreichten technologischen Niveaus zu einem verbesserten Verarbeitungsfenster und verbesserten Härtungseigenschaften, insbesondere in den Schattenzonen von komplex 5 geformten dreidimensionalen Formteilen, führt und auf den unterschiedlichsten mikroporösen Oberflächen Beschichtungen, insbesondere Versiegelungen, liefert, die eine hervorragende Schleif- und Polierbarkeit haben. Außerdem soll es das erfindungsgemäße Verfahren gestatten, die thermische Härtung bei Temperaturen von < 120°C 10 durchzuführen. Des Weiteren sollen die neuen Beschichtungen und Versiegelungen von hoher mechanischer Flexibilität sein.

Demgemäß wurde das neue Verfahren zum Beschichten von mikroporösen Oberflächen, die Poren einer Weite von 10 bis 1.500 nm 15 aufweisen, gefunden, bei dem man die betreffenden Oberflächen mit mindestens einem thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff beschichtet, wonach man die resultierende(n) Schicht(en) thermisch und mit aktinischer Strahlung härtet, wobei der Beschichtungsstoff oder mindestens einer der Beschichtungsstoffe

20

(a1) mindestens einen Bestandteil mit

25 (a11) im statistischen Mittel mindestens zwei funktionellen Gruppen pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, die der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dient, und gegebenenfalls

(a12) mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe,

30 (a2) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen

und

(a3) mindestens ein Polyisocyanat

5

enthält.

Im folgenden wird das neue Verfahren zum Beschichten von mikroporösen Oberflächen, die Poren einer Weite von 10 bis 1.500 nm 10 aufweisen, als "erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet.

Im folgenden werden die neuen beschichteten, insbesondere versiegelten, Formteile als "erfindungsgemäße Formteile" und die entsprechenden SMC und BMC als "erfindungsgemäße Compounds" bezeichnet.

15

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände ergeben sich aus der Beschreibung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „thermische 20 Härtung“ die durch Hitze initiierte Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff, bei der üblicherweise ein separat vorliegendes Vernetzungsmittel angewandt wird. Üblicherweise wird dies von der Fachwelt als Fremdvernetzung bezeichnet.

25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, oder Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen.

Werden die thermische und die Härtung mit aktinischem Licht bei einem Beschichtungsstoff gemeinsam angewandt, spricht man auch von „Dual Cure“.

- 5 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe, welche der Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens, der erfindungsgemäßen Formteile und der erfindungsgemäßen Compounds gelöst werden konnte.

10

- Besonders überraschend war, daß aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens ohne großen Aufwand eine Versiegelung von mikroporösen Oberflächen resultierte, die frei von Mikrobläschen (microbubbling, blistering) war, eine glatte, von Oberflächenstrukturen, wie Orangen haut, 15 freie Oberfläche aufwies, keine Nachbehandlung erforderte und leicht und sicher überlackiert werden konnte, ohne daß sich danach Probleme der Zwischenschichthaftung ergaben.

- Des weiteren war es überraschend, daß die hervorragende  
20 Überlackierbarkeit auch dann noch erhalten blieb, wenn die Versiegelung auf elektrisch leitfähigen erfindungsgemäßen Formteilen und Compounds mit einem Elektrotauchlack überlackiert wurde. Dies ermöglichte es, die erfindungsgemäßen Formteile und Compounds direkt in unbeschichtete elektrisch leitfähigen Metallteile, wie beispielsweise Automobilkarosserien, 25 einzubauen und in gleicher Weise wie die Metallteile elektrophoretisch zu beschichten.

- Ganz besonders überraschte aber, daß das erfindungsgemäße Verfahren ein besonders breites Verarbeitungsfenster aufwies und sich daher ohne  
30 Probleme auch unter schwierigen technischen und klimatischen Bedingungen mit technologisch veralteten Geräten und Anlagen und/oder

bei vergleichsweise hohen oder tiefen Temperaturen und/oder vergleichsweise niedriger oder hoher Luftfeuchtigkeit durchführen ließ, verbesserte Härtungseigenschaften, insbesondere in den Schattenzonen von komplex geformten dreidimensionalen Formteilen, bewirkte und auf 5 den unterschiedlichsten mikroporösen Oberflächen Beschichtungen, insbesondere Versiegelungen, lieferte, die eine hervorragende Schleif- und Polierbarkeit hatten. Außerdem waren die erfindungsgemäßen Beschichtungen und Versiegelungen von hoher mechanischen Flexibilität.

10 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer Beschichtungsstoff verwendet.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff enthält mindestens einen Bestandteil (a1) mit einer Verbindung (I) enthaltend im 15 statistischen Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, funktionellen Gruppen (a11) pro Molekül, die mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten und die der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dient, und/oder einen Bestandteil (a1) mit einer Verbindung (II) enthaltend im statistischen 20 Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, funktionellen Gruppen (a11) pro Molekül, die mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten und die der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dient, und mindestens einer, insbesondere mindestens zwei, isocyanatreaktiven Gruppe(n) (a12).

25

Mit anderen Worten als Bestandteil (a1) sind Komponenten geeignet, die nur über Gruppen mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen vernetzt werden, oder die zusätzlich dazu noch Isocyanat reaktive Gruppen besitzen.

Bevorzugt enthält der Beschichtungsstoff im statistischen Mittel nicht mehr als sechs, insbesondere nicht mehr als fünf funktionelle Gruppen (a11) pro Molekül.

- 5 Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder – Doppelbindungen. Von diesen werden die Doppelbindungen, 10 insbesondere die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, bevorzugt angewandt.

Gut geeignete Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen liegen beispielsweise in (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, 15 Vinylether-, Vinylester-, Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen 20 vor. Von diesen sind (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, von besonderem Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver Gruppen (a12) sind Thiol-, primäre 25 oder sekundäre Amino-, Imino- oder Hydroxylgruppen, insbesondere Hydroxylgruppen.

Der Bestandteil (a1) ist oligomer oder polymer.

- 30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einem Oligomer eine Verbindung verstanden, welche im allgemeinen im Mittel 2 bis 15

Grundstrukturen oder Monomereinheiten aufweist. Unter einem Polymeren wird dagegen eine Verbindung verstanden, welche im allgemeinen im Mittel mindestens 10 Grundstrukturen oder Monomereinheiten aufweist. Verbindungen dieser Art werden von der 5 Fachwelt auch als Bindemittel oder Harze bezeichnet.

Im Unterschied dazu ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter einer niedermolekularen Verbindung, eine Verbindung zu verstehen, welche sich im wesentlichen nur von einer Grundstruktur oder einer 10 Monomereinheit ableitet. Verbindungen dieser Art werden von der Fachwelt im allgemeinen auch als Reaktivverdünner bezeichnet.

Die als Bindemittel (a1) eingesetzten Polymere bzw. Oligomere weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 50.000, 15 bevorzugt von 1.000 bis 5.000, auf. Bevorzugt weisen sie ein Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis 2.000, besonders bevorzugt von 500 bis 900, auf. Außerdem weisen sie bei 23 °C bevorzugt eine Viskosität von 250 bis 11.000 mPas auf. Vorzugsweise werden sie in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 6 bis 45 Gew.-% besonders 20 bevorzugt 7 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 8 bis 35 Gew.-% und insbesondere 9 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs angewandt.

Beispiele geeigneter Bindemittel oder Harze (a1) entstammen den 25 Oligomer- und/oder Polymerklassen der (meth)acrylfunktionellen (Meth)Acrylcopolymeren, Polyetheracrylaten, Polyesteracrylaten, Polyestern, Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten, Aminoacrylaten, Melaminacrylaten, Silikonacrylaten und Phosphazenenacrylaten und den entsprechenden Methacrylaten. Bevorzugt werden Bindemittel (a1) 30 eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate, Phosphazen(meth)acrylate

und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt Urethan(meth)acrylate, insbesondere aliphatische Urethan(meth)acrylate, eingesetzt.

- 5 Die Urethan(meth)acrylate (a1) werden erhalten durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanats mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der Diole/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole und/oder Alkanolamine und anschließende Umsetzung der restlichen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem  
10 Hydroxyalkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

Die Mengen an Kettenverlängerungsmitteln, Di- bzw. Polyisocyanaten und Hydroxyalkylestern werden dabei bevorzugt so gewählt, daß

- 15 1.) das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptylgruppen) zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1, liegt und  
20 2.) die OH-Gruppen der Hydroxialkylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

25 Außerdem ist es möglich, die Urethan(meth)acrylate herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxyalkylester umgesetzt wird, und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlänge-  
30 rungsmittel umgesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxyalkylester so

gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen des Hydroxyalkylesters 1 : 1 beträgt.

- 5 Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend kann ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester und im Anschluß hieran können die restlichen 10 Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt werden.

Eine Flexibilisierung der Urethan(meth)acrylate (a1) ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende isocyanat-funktionelle Präpolymere bzw. Oligomere mit längerkettigen, aliphatischen Diolen und/oder 15 Diaminen, insbesondere aliphatischen Diolen und/oder Diaminen mit mindestens 6 C-Atomen umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

- 20 Als Beispiele für geeignete Urethan(meth)acrylate (a1) seien auch die folgenden, im Handel erhältlichen polyfunktionellen aliphatischen Urethanacrylate genannt:

- Crodamer® UVU 300 der Firma Croda Resins Ltd., Kent, Großbritanniens;
- Genomer® 4302, 4235, 4297 oder 4316 der Firma Rahn Chemie, Schweiz;
- Ebecryl® 284, 294, IRR 351, 5129 oder 1290 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
- 30 - Roskydal® LS 2989 oder LS 2545 oder V94-504 der Firma Bayer AG, Deutschland;

- Viaktin® VTE 6160 der Firma Vianova, Österreich; oder
- Laromer® 8861 der Firma BASF AG sowie davon abgewandelte Versuchsprodukte.

5 Hydroxylgruppenhaltige Urethan(meth)acrylate (a1) sind beispielsweise aus den Patentschriften US 4,634,602 A oder US 4,424,252 A bekannt.

Ein Beispiel für ein geeignetes Polyphosphazen(meth)acrylat (a1) ist das Phosphazendimethacrylat der Firma Idemitsu, Japan.

10

Des Weiteren enthält der Beschichtungsstoff mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil (a2) mit mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, isocyanatsreaktiven Gruppen. Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver Gruppen sind die vorstehend beschriebenen.

15

Der Bestandteil (a2) ist oligomer oder polymer.

Beispiele geeigneter Bestandteile (a2) sind lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Oligomere 20 oder Polymere, wie (Meth)Acrylat(co)polymerisate, Polyester, Alkyde, Aminoplastharze, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe, von denen die (Meth)Acrylatcopolymerisate, die Polyester, die Polyurethane, die 25 Polyether und die Epoxidharz-Amin-Addukte, insbesondere aber die Polyester, vorteilhaft sind.

^

Geeignete Bindemittel (a2) werden beispielsweise unter den Handelsnamen Desmophen® 650, 2089, 1100, 670, 1200 oder 2017 von 30 der Firma Bayer, unter den Handelsnamen Priplas oder Pripol® von der Firma Uniqema, unter den Handelsnamen Chempol® Polyester oder

Polyacrylat-Polyol von der Firma CCP, unter den Handelsnamen Crodapol® 0-25, 0-85 oder 0-86 von der Firma Croda oder unter dem Handelsnamen Formrez® ER417 von der Firma Witco vertrieben.

- 5 Der Anteil der Bestandteile (a2) an den Beschichtungsstoffen kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise werden sie in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 6 bis 80 Gew.-% besonders bevorzugt 7 bis 70 Gew.-% ganz besonders bevorzugt 8 bis 60 Gew.-% und insbesondere 9 bis 50 Gew.-%, jeweils 10 bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, angewandt.

Der Beschichtungsstoff enthält desweiteren mindestens ein Polyisocyanat (a3).

- 15 Die Polyisocyanate (a3) enthalten im statistischen Mitteln mindestens 2,0, bevorzugt mehr als 2,0 und insbesondere mehr als 3,0 Isocyanatgruppen pro Molekül. Die Anzahl der Isocyanatgruppen ist nach oben im Grunde nicht begrenzt; erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Anzahl 15, vorzugsweise 12, besonders bevorzugt 10, ganz besonders bevorzugt 20 8,0 und insbesondere 6,0 nicht überschreitet.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate (a3) sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Diisocyanaten hergestellt werden können und bevorzugt 25 niederviskos sind.

Beispiele geeigneter Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-

- isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Tri-methylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentame-thylenediisocyanat Hexamethylene-diisocyanat (HDI), Ethylethylenediisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat,
- 10 Heptamethylendiisocyanat, Methylpentylidiisocyanat (MPDI), Nonantriisocyanat (NTI) oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan oder flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentanmeldungen DE 44 14 032 A 1, GB 1220717 A 1, DE 16 18 795 A 1 oder DE 17 93 785 A 1 beschrieben wird, bevorzugt Isophorondi-isocyanat, 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-
- 20 cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan oder HDI, insbesondere HDI.
- 30 Es können auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid- und/oder Uretdiongruppen aufweisende

Polyisocyanate (a3) verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus den vorstehend beschriebenen Diisocyanaten hergestellt werden. Beispiel geeigneter Herstellungsverfahren und Polyisocyanate sind beispielsweise aus dem Patentschriften CA 2,163,591 A, US-A-5 4,419,513, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A 1, DE 40 15 155 A 1, EP 0 303 150 A 1, EP 0 496 208 A 1, EP 0 524 500 A 1, EP 0 566 037 A 1, US 5,258,482 A 1, US 5,290,902 A 1, EP 0 649 806 A 1, DE 42 29 183 A 1 oder EP 0 531 820 A 1 bekannt oder sie werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 10 100 05 228.2 beschrieben.

Außerdem kommen die hochviskosen Polyisocyanate (a3), wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 198 28 935 A 1 beschrieben werden, oder die an ihrer Oberfläche durch Harnstoffbildung und/oder Blockierung 15 desaktivierten Polyisocyanatspartikel gemäß den europäischen Patentanmeldungen EP 0 922 720 A 1, EP 1 013 690 A 1 und EP 1 029 879 A 1 in Betracht.

Des Weiteren kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 09 20 617 A 1 beschriebenen Addukte von Polyisocyanaten mit isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen enthaltenden Dioxanen, Dioxolanen und Oxazolidinen, die noch freie Isocyanatgruppen enthalten, als Polyisocyanate (B) in Betracht.

Der Gehalt der Beschichtungsstoffe an Polyisocyanaten (a3) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach dem Gehalt der Bestandteile (a2) und gegebenenfalls (a1) an isocyanatreaktiven Gruppen. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 6 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 40 25 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 8 bis 35 Gew.-% und insbesondere 9

bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

Der Beschichtungsstoff kann darüber hinaus noch mindestens ein  
5 Pigment und/oder einen Füllstoff enthalten. Dabei kann es sich um farb- und/oder effektgebende, fluoreszierende, elektrisch leitfähige und/oder magnetisch abschirmende Pigmente, Metallpulver, kratzfest machende Pigmente, organische Farbstoffe, organische und anorganische, transparente oder opake Füllstoffe und/oder Nanopartikel handeln.

10

Wird der Beschichtungsstoff zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Versiegelungen verwendet, enthält er vorzugsweise mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment und/oder mindestens einen elektrisch leitfähigen Füllstoff.

15

Beispiele geeigneter Effektpigmente sind Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A 1 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw.  
20 Interferenzpigmente, plättchenförmige Effektpigmente auf der Basis von Eisenoxid, das einen Farbton von Rosa bis Braunrot aufweist oder flüssigkristalline Effektpigmente. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-  
25 Pigmente« bis »Metallpigmente«, und die Patentanmeldungen und Patente DE 36 36 156 A 1, DE 37 18 446 A 1, DE 37 19 804 A 1, DE 39 30 601 A 1, EP 0 068 311 A 1, EP 0 264 843 A 1, EP 0 265 820 A 1, EP 0 283 852 A 1, EP 0 293 746 A 1, EP 0 417 567 A 1, US 4,828,826 A oder US 5,244,649 A verwiesen.

30

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Weißpigmente wie Titandioxid, Zinkweiß, Zinksulfid oder Lithopone; Schwarzpigmente wie Ruß, Eisen-Mangan-Schwarz oder Spinellschwarz; Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Kobaltgrün oder

5 Ultramaringrün, Kobaltblau, Ultramarinblau oder Manganblau, Ultramarinviolett oder Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot, Cadmiumsulfoselenid, Molybdatrot oder Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen oder Chromorange; oder Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Cadmiumsulfid,

10 Cadmiumzinksulfid, Chromgelb oder Bismutvanadat.

Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Monoazopigmente, Bisazopigmente, Anthrachinonpigmente, Benzimidazolpigmente, Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Indanthronpigmente, Isoindolinpigmente, Isoindolinonpigmente, Azomethinpigmente, Thioindigopigmente, Metallkomplexpigmente, Perinonpigmente, Perylenpigmente, Phthalocyaninpigmente oder Anilinschwarz.

20 Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente«, Seite 567 »Titandioxid-Pigmente«, Seiten 400 und 467, »Natürlich 25 vorkommende Pigmente«, Seite 459 »Polycyclische Pigmente«, Seite 52, »Azomethin-Pigmente«, »Azopigmente«, und Seite 379, »Metallkomplex-Pigmente«, verwiesen.

Beispiele für fluoreszierende Pigmente (Tagesleuchtpigmente) sind

30 Bis(azomethin)-Pigmente.

Beispiele für geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind Titandioxid/Zinnoxid-Pigmente.

Beispiele für magnetisch abschirmende Pigmente sind Pigmente auf der Basis von Eisenoxiden oder Chromdioxid.

Beispiele für geeignete Metallpulver sind Pulver aus Metallen und Metallegierungen wie Aluminium, Zink, Kupfer, Bronze oder Messing.

- 10 Geeignete lösliche organische Farbstoffe sind lichtechte organische Farbstoffe mit einer geringen oder nicht vorhandenen Neigung zur Migration aus dem neuen wässrigen Mehrkomponentenbeschichtungstoff und den hieraus hergestellten Beschichtungen. Die Migrationsneigung kann der Fachmann anhand seines allgemeinen Fachwissens abschätzen
- 15 und/oder mit Hilfe einfacher orientierender Vorversuche beispielsweise im Rahmen von Tönversuchen ermitteln.

- 20 Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talkum, Glimmer oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Kunststoffpulver, insbesondere aus Polyamid oder Polyacrylnitril. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

25

- 30 Es ist von Vorteil, Gemische von plättchenförmigen anorganischen Füllstoffen wie Talk oder Glimmer und nichtplättchenförmigen anorganischen Füllstoffen wie Kreide, Dolomit Calciumsulfate, oder Bariumsulfat zu verwenden, weil hierdurch die Viskosität und das Fließverhalten sehr gut eingestellt werden kann.

Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe sind solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid, insbesondere aber Nanopartikel auf dieser Basis.

- 5 Der Gehalt des Beschichtungsstoffs an den vorstehend beschriebenen Pigmenten und/oder Füllstoffen kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt er, bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, bei 5 bis 50, bevorzugt 5 bis 45, besonders bevorzugt 5 bis 40, ganz besonders bevorzugt 5 bis 35 und  
10 insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

Des Weiteren kann der Beschichtungsstoff mindestens einen Tackifier enthalten. Als Tackifier werden polymere Zusatzstoffe für Klebstoffe bezeichnet, die deren Tack, d.h. ihre Eigenklebrigkeit oder Selbsthaftung, 15 erhöhen, so daß sie nach kurzem leichten Andruck fest auf Oberflächen haften (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, CD-ROM, Wiley VCH, Weinheim, 1997, „Tackifier“).

- Beispiele geeigneter Tackifier sind hochflexible Harze, ausgewählt aus der  
20 Gruppe bestehend aus

- Homopolymerisaten von Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere Alkylacrylaten, wie Poly(isobutylacrylat) oder Poly(2-ethylhexylacrylat), die unter der Marke Acronal® von der Firma BASF  
25 Aktiengesellschaft, unter der Marke Elvacite® von der Firma Dupont, unter der Marke Neocryl® von der Firma Avecia und Plexigum® von der Firma Roehm vertrieben werden;
- linearen Polyester, wie sie in üblicher Weise für das Coil Coating verwendet und beispielsweise unter der Marke Dynapol® von der Firma Dynamit Nobel, unter der Marke Skybond® von der Firma SK  
30

Chemicals, Japan, oder unter der Handelsbezeichnung LTW von der Firma Hüls vertrieben werden;

- linearen difunktionellen, mit aktinischer Strahlung härtbaren Oligomeren eines zahlenmittleren Molekulargewichts von mehr als 5 2.000, insbesondere 3.000 bis 4.000, auf der Basis von Polycarbonatdiol oder Polyesterdiol, die unter der Bezeichnung CN 970 von der Firma Craynor oder der Marke Ebecryl® von der Firma UCB vertrieben werden;
- 10 - linearen Vinyletherhomo- und -copolymersaten auf der Basis von Ethyl-, Propyl-, Isobutyl-, Butyl- und/oder 2-Ethylhexylvinylether, die unter der Marke Lutonal® von der Firma BASF Aktiengesellschaft vertrieben werden; und
- 15 - nichtreaktiven Urethan-Harnstoff-Oligomeren, die aus Bis(4,4-isocyanatophenyl) methan, N,N-Dimethylethanolamin und Diolen wie Propandiol, Hexandiol oder Dimethylpentandiol hergestellt werden und z.B. von der Firma Swift Reichold unter der Marke Swift 20 Range® oder der Firma Mictchem Chemicals unter den Marken Surkopack® oder Surkofilm® vertrieben werden.

Vorzugsweise werden die Tackifier in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 9 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 8 Gew.-% ganz 25 besonders bevorzugt 0,4 bis 7 Gew.-% und insbesondere 0,56 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, eingesetzt.

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens einen 30 Photoinitiator enthalten. Wenn der Beschichtungsstoff mit UV-Strahlung vernetzt werden soll, ist die Verwendung eines Photoinitiators im

allgemeinen notwendig. Sofern sie mitverwendet werden, sind sie in dem Beschichtungsstoff vorzugsweise in Anteilen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 6 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-5 %, jeweils bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, enthalten.

Beispiele geeigneter Photoinitiatoren sind solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpf Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoine oder Benzoinether oder Phosphinoxide. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.

Neben den Photoinitiatoren können übliche Sensibilisatoren wie Anthracen in wirksamen Mengen verwendet werden.

Des weiteren kann der Beschichtungsstoff mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung enthalten. Diese bilden ab 80 bis 120 °C Radikale, welche die Vernetzungsreaktion starten. Beispiele für thermolabile radikalische Initiatoren sind organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. C-C-spaltende

Initiatoren sind besonders bevorzugt, da bei ihrer thermischen Spaltung keine gasförmigen Zersetzungprodukte gebildet werden, die zu Störungen in der Versiegelung führen könnten. Sofern sie mit verwendet werden, liegen ihre Mengen im allgemeinen zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%,

- 5 vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs.

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktiverdünner

- 10 enthalten.

Beispiele geeigneter thermisch härtbarer Reaktiverdünner sind stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hyperverzweigte Verbindungen oder Dendrimere, wie sie in den

- 15 Patentanmeldungen DE 198 09 643 A 1, DE 198 40 605 A 1 oder DE 198 05 421 A 1 beschrieben werden.

Weitere Beispiele geeigneter Reaktiverdünner sind Polycarbonatdiole,

Polyesterpolyole, Poly(meth)acrylatdiole oder hydroxylgruppenhaltige

- 20 Polyadditionsprodukte.

Beispiele geeigneter reaktiver Lösemittel, welche als Reaktiverdünner verwendet werden können, sind Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether,

- 25 Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonoethyl-ether,

Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmono-nobutylether,

Trimethylolpropan, 2-Hydroxypropionsäureethylester oder

3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol,

- 30 z.B. Ethoxyethylpropionat, Isopropoxipropanol oder Methoxypropylacetat genannt.

Als Reaktivverdünner, welche mit aktinischer Strahlung vernetzt werden können, werden beispielsweise (Meth)Acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbester, Vinylacetat, Vinylether, 5 Vinylharnstoffe u.ä. eingesetzt. Als Beispiele seien Alkylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandioldi(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat, Triméthylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylopropandi(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat, 10 Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipentaerythritpenta(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dimethylacrylamid und Dicyclopentylacrylat, die in 15 der EP 0 250 631 A 1 beschriebenen, langkettigen linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von 600 bis 2500, genannt. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine Polyoxibutlenstruktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecyl-diacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist. Geeignet sind auch Gemische der genannten Monomeren.

Weitere Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung härtbarer 25 Reaktivverdünner sind die in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, auf Seite 491 unter dem Stichwort »Reaktivverdünner« beschriebenen.

Sofern sie mit verwendet werden, werden die Reaktivverdünner in einer 30 Menge von vorzugsweise 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 65

Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, angewandt.

Der Beschichtungsstoff kann außerdem mindestens ein übliches und  
5 bekanntes Isocyanatoacrylat enthalten. Beispiele geeigneter Isocyanatoacrylate werden in der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A 1 beschrieben. Diese Isocyanatoacrylat können aber auch mit den aus den amerikanischen Patenten US 4,444,954 A oder US 5,972,189 A bekannten Blockierungsmitteln blockiert sein.

10

Der Beschichtungsstoff kann außerdem mindestens ein Vernetzungsmittel enthalten, wie es üblicherweise für die thermische Vernetzung in Einkomponentensystemen angewandt wird.

15 Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind Aminoplastharze, wie sie beispielsweise in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised  
20 edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998; Seiten 80 ff., den Patentschriften US 4 710 542 A 1 oder EP-B-0 245 700 A 1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series,  
25 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden, Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 196 52 813 A 1 beschrieben werden, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A 1, DE 22 14 650 B  
30 1, DE 27 49 576 B 1, US 4,091,048 A 1 oder US 3,781,379 A 1 beschrieben werden.

Der Beschichtungsstoff kann des weiteren Wasser und/oder mindestens ein inertes anorganisches oder organisches Lösemittel enthalten.

- 5 Beispiele anorganischer Lösemittel sind flüssiger Stickstoff und überkritisches Kohlendioxid.

Beispiele geeigneter organischer Lösemittel sind die auf dem Lackgebiet üblicherweise verwendeten niedrigsiedenden Lösemittel oder  
10 hochsiedenden ("langen") Lösemittel, wie Ketone wie Methylethlyketon, Methylisoamylketon oder Methylisobutylketon, Ester wie Ethylacetat, Butylacetat, Ethylethoxypropionat, Methoxypropylacetat oder Butylglykolacetat, Ether wie Dibutylether oder Ethyleneglykol-, Diethyleneglykol-, Propyleneglykol-, Dipropyleneglykol-, Butyleneglykol- oder  
15 Dibutyleneglycoldimethyl-, -diethyl- oder -dibutylether, N-Methylpyrrolidon oder Xylole oder Gemische aromatischer und/oder aliphatischer Kohlenwasserstoffe wie Solventnaphtha®, Benzin 135/180, Dipentene oder Solvesso® (vgl. auch »Paints, Coatings and Solvents«, Dieter Stoye und Werner Freitag (Editoren), Wiley-VCH, 2. Auflage, 1998, Seiten 327  
20 bis 349).

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens ein übliches und bekanntes Lackadditiv in wirksamen Mengen, d.h. in Mengen vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 30 Gew.-%  
25 und insbesondere bis zu 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, enthalten.

Beispiele geeigneter Lackadditive sind

- 30 - UV-Absorber;

- Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxanilide;
  - Radikalfänger;
- 5
- Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinnndilaurat oder Lithiumdecanoat;
  - Slipadditive;
- 10
- Polymerisationsinhibitoren;
  - Entschäumer;
- 15
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalosalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;
- 20
- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere, Polyurethane oder Acrylatcopolymere, welche unter den Handelsnamen Modaflo® oder Disperlon® am Markt erhältlich sind;
- 25
- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
  - Verlaufmittel;
- 30
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;

- Flammschutzmittel;
- Sag control agents wie Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen DE 199 24 172 A 1, DE 199 24 171 A 1, EP 0 192 304 A 1, DE 23 59 923 A 1, DE 18 05 693 A 1, WO 94/22968, DE 27 51 761 C 1, WO 97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben werden;
- rheologiesteuender Additive, wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP 0 276 501 A 1, EP 0 249 201 A 1 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP 0 008 127 A 1 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;
- Mattierungsmittel wie Magnesiumstearat;
- Vorstufen für organisch modifizierte Keramikmaterialien wie hydrolysierbare metallorganische Verbindungen insbesondere von Silizium und Aluminium.

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

- 5 Der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff kann in unterschiedlichen Formen vorliegen.

- So kann er bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile (a1), (a2) und (a3) sowie der ggf. vorhandenen weiteren 10 Bestandteile als flüssiger Beschichtungsstoff vorliegen, welcher im wesentlichen frei von organischen Lösemitteln und/oder Wasser ist. Indes kann es sich bei dem Beschichtungsstoff um eine Lösung oder Dispersion der vorstehend beschriebenen Bestandteile in Wasser und/oder organischen Lösemitteln handeln. Es ist ein weiterer Vorteil des 15 Beschichtungsstoffs, daß Festkörpergehalte von bis zu 80 Gew.-%, bezogen auf den Beschichtungsstoff, eingestellt werden können.

- Des weiteren kann der Beschichtungsstoff bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile ein Pulverklarlack sein. 20 Dieser Pulverklarlack kann gegebenenfalls in Wasser dispergiert werden, wodurch ein Pulverslurry-Klarlack resultiert.

- Dabei kann der Beschichtungsstoff, wenn es die Reaktivität seiner Bestandteile (a1) und (a2) einerseits und (a3) andererseits zuläßt, ein 25 Einkomponentensystem sein. Besteht indes die Gefahr, daß die genannten Bestandteile vorzeitig thermisch vernetzen, empfiehlt es sich den Beschichtungsstoff als Zwei- oder Mehrkomponentensystem auszulegen, bei dem zumindest der Bestandteil (a3) getrennt von den übrigen Bestandteilen gelagert und erst kurz vor der Verwendung zu 30 diesen hinzugegeben wird.

- Die Herstellung des Beschichtungsstoffs bietet keine methodischen Besonderheiten, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten, wie Rührkessel, Dissolver, Ultraturrax, Inline-Dissolver,
- 5 Zahnkranz-Dispergieraggregaten, Druckentspannungshomogenisatoren, Microfluidizer, Rührwerksmühlen oder Extruder. Dabei ist darauf zu achten, daß keine durch sichtbares Licht oder sonstige aktinische Strahlung induzierte vorzeitige Vernetzung eintritt.
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren dient dem Beschichten, insbesondere der Versiegelung, von mikroporösen Oberflächen, die Poren einer Weite von 10 bis 1.500, vorzugsweise 20 bis 1.200 und insbesondere 50 bis 1.000 nm aufweisen. Hierbei können die Oberflächen elektrisch leitfähig oder elektrisch isolierend sein.
- 15 Die elektrisch leitfähigen Oberflächen sind metallisch oder nichtmetallisch. Nichtmetallische leitfähige Oberflächen bestehen beispielsweise aus elektrisch leitfähigen Keramikmaterialien, insbesondere Oxiden und Chalkogeniden, oder elektrisch leitfähigen Polymeren.
- 20 Vorzugsweise handelt es sich bei den mikroporösen Oberflächen um die Oberflächen von Formteilen aus Materialien, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Holz, Glas, Leder, Kunststoffen, Mineralstoffen, Schaumstoffen, Fasermaterialien und faserverstärkten Materialien,
- 25 Metallen und metallisierten Materialien.
- Schaumstoffe i. S. von DIN 7726: 1982-05 sind Materialien mit über ihre ganze Masse verteilten offenen und/oder geschlossenen Zellen und einer Rohdichte, die niedriger ist als die der Gerüstsubstanz. Vorzugsweise
- 30 werden elastische und weichelastische Schaumstoffe i. S. von DIN 53580

(vgl. auch Römpf Lexikon Chemie, CD-ROM: Version 2.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1999, »Schaumstoffe«) verwendet.

- Bei den metallisierten Materialien handelt es sich vorzugsweise um Holz,
- 5 Glas, Leder, Kunststoffe, Mineralstoffe, Schaumstoffe, Fasermaterialien und faserverstärkte Materialien.
- Bei den Mineralstoffen handelt es sich vorzugsweise um gebrannten und ungebrannten Ton, Keramik, Natur- oder Kunststein oder Zement, bei den
- 10 Fasermaterialien um Glasfasern, Keramikfasern, Kohlenstofffasern, Textilfasern, Kunststofffasern oder Metallfasern und Verbunden dieser Fasern sowie bei den faserverstärkten Materialien um Kunststoffe, die mit den vorstehend genannten Fasern verstärkt sind.
- 15 Bei den Metallen handelt es sich vorzugsweise um reaktive Gebrauchsmetalle, insbesondere Eisen, Stahl, Zink, Aluminium, Magnesium, Titan und die Legierungen mindestens zweier dieser Metalle.

Bevorzugt sind die Formteile

- 20
- Bauteile für den Kraftfahrzeugbau, insbesondere Teile von Kraftfahrzeugkarosserien, wie Schutzbretter, Kotflügel, Spoiler, Motorhauben, Türen oder Reflektoren von Lampen,
- 25 - sanitäre Artikel und Haushaltsgeräte,
- Bauteile für Bauwerke im Innen- und Außenbereich,
  - Bauteile für Türen, Fenster und Möbel,
- 30

- industrielle Bauteile, inklusive Coils, Container und Radiatoren, sowie
  - elektrotechnische Bauteile, inklusive Wickelgüter, wie Spulen von Elektromotoren.
- 5

Insbesondere aber sind die Formteile SMC (Sheet Moulded Compounds) oder BMC (Bulk Moulded Compounds).

- 10 Gemäß den erfindungsgemäßen Verfahren wird zum Zwecke der Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile und Compounds der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff auf die Oberfläche der Formteile, insbesondere der BMC und SMC, appliziert.
- 15 Hierbei kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine oder mehrere Schichten aus dem Beschichtungsstoff appliziert werden. Werden mehrere Schichten appliziert, können Beschichtungsstoffe unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung verwendet werden. In den allermeisten Fällen wird indes das angestrebte Eigenschaftsprofil der 20 erfindungsgemäßen Formteile und Compounds mit einer Beschichtung aus einem Beschichtungsstoff erzielt.

Die Schicht aus dem Beschichtungsstoff wird in einer Naßschichtdicke aufgetragen, daß nach der Aushärtung in dem fertigen 25 erfindungsgemäßen Formteil oder Compound eine Trockenschichtdicke der Versiegelung von 10 bis 100, vorzugsweise 10 bis 75, besonders bevorzugt 10 bis 55 und insbesondere 10 bis 35 $\mu\text{m}$  resultiert.

Die Applikation des Beschichtungsstoffs kann durch alle üblichen 30 Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden

Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühaufrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritztapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen. Die 5 Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs und seines 10 gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen 15 so ausgestaltet sein, daß der Beschichtungsstoff nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit 15 einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem erfindungsgemäß Beschichtungsstoff selbst, betrieben wird.

Bevorzugt wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 µm oder unter Lichtausschluß durchgeführt. 20 Hierdurch werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des Beschichtungsstoffs I und des Overspray vermieden.

Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Applikationsmethoden auch bei der Herstellung der erfindungsgemäß 25 Klarlackierung und Mehrschichtlackierungen im Rahmen der erfindungsgemäß Lackierverfahren angewandt werden.

Erfindungsgemäß wird die Schicht aus dem erfindungsgemäß Beschichtungsstoff nach ihrer Applikation thermisch und mit aktinischer 30 Strahlung ausgehärtet, so daß die erfindungsgemäß Versiegelung resultiert.

- Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 30 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf 5 und zur Entgasung der Schicht aus dem Beschichtungsstoff oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel, Wasser oder Kohlendioxid, wenn der Beschichtungsstoff mit überkritischem Kohlendioxid als Lösemittel appliziert worden ist. Die in der Ruhezeit erfolgende Trocknung kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen 10 bis 80 °Celsius unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Schicht aus dem Beschichtungsstoff eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.
- 15 Vorzugsweise erfolgt die Aushärtung mit UV-Strahlung oder Elektronenstrahlen. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen durchgeführt oder ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid 20 und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Schicht aus dem Beschichtungsstoff gewährleistet werden.

Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

25

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder – niederdruk dampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um 30 ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des

- Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen
- 5 konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten (partiell) ausgehärtet werden.
- 10 Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, beschrieben.
- 15 Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.
- 20 Auch die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung
- 25 bei einer Temperatur bis zu 120°C, besonders bevorzugt bis zu 110°C, ganz besonders bevorzugt bis zu 100°C und insbesondere bis zu 90°C vorzugsweise während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 bis 30 min.
- 30 Die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung können gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden

- Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und
- 5 hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für den jeweiligen Einzelfall am vorteilhaftesten ist aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.
- 10 Dabei lassen sich die Schichten aus den erfindungsgemäßigen Beschichtungsstoffen auch in den Schattenzonen der Formteile hervorragend aushärten.

Es ist ein ganz besonderer Vorteil des erfindungsgemäßigen Verfahrens,

15 daß die mit dem Beschichtungsstoff beschichteten Formteile und SMC und BMC nach der Trocknung und der Bestrahlung mit aktinischer Strahlung, vorzugsweise in nicht vollständig ausgehärtetem Zustand, sofort überlackiert werden können, was für die die Produktion der erfindungsgemäßigen Formteile und die erfindungsgemäßigen SMC und BMC

20 eine wesentliche Zeit-, Energie- und Kostenersparnis bedeutet.

Andererseits können die mit dem Beschichtungsstoff beschichteten Formteile und SMC und BMC nach der Trocknung und der Bestrahlung mit aktinischer Strahlung thermisch nachgehärtet werden, beispielsweise

25 während 20 Minuten bei 90°C, wonach die erfindungsgemäßigen Formteile und die erfindungsgemäßigen SMC und BMC bis zur weiteren Verarbeitung, insbesondere zur Überlackierung, in Stapeln gelagert werden können, ohne daß dabei Probleme des Verklebens oder der Deformierung auftreten.

Die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise erhaltenen erfindungsgemäßen Formteile und Compounds zeigen keinerlei Anzeichen von Mikrobläschen (microbubbling oder blistering). Ihre Oberfläche ist glatt und frei von Störungen. Ihre thermische Stabilität ist

5 hervorragend: selbst bei mehrstündiger thermischer Belastung bei hohen Temperaturen wird die Oberfläche nicht geschädigt. Die erfindungsgemäßen Formteile und Compounds können daher beispielsweise direkt in unbeschichtete Automobilkarosserien eingebaut werden und zusammen mit diesen in der Linie - auch elektrophoretisch -

10 lackiert werden.

Die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise erhaltenen Beschichtungen und Versiegelungen weisen eine hervorragende Flexibilität auf, so daß die erfindungsgemäßen Formteile und Compounds problemlos deformiert

15 werden können, ohne daß die hierauf befindlichen Beschichtungen mechanisch geschädigt werden. Außerdem sind sie hervorragend schleif- und polierbar, so daß Schadstellen sehr leicht ausgebessert werden können.

20 Die Beschichtungen und Versiegelungen lassen sich mit allen üblichen und bekannten wässrigen oder konventionellen, flüssigen oder festen wasserfreien und lösemittelfreien, physikalisch oder thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Primern, Elektrotauchlacken, Füllern oder Steinschlagschutzgrundierungen, farb- und/oder effektgebenden

25 Unidecklackierungen oder Basislackierungen sowie Klarlackierungen hervorragend überlackieren. Die resultierenden Mehrschichtlackierungen weisen eine hervorragende Zwischenschichthaftung auf.

### Beispiele

30

#### Herstellbeispiel 1

**Die Herstellung eines elektrisch leitfähigen Beschichtungsstoffs**

Der Beschichtungsstoff wurde durch Vermischen und Homogenisieren der  
5 folgenden Bestandteile hergestellt:

- 30,84 Gewichtsteile eines gesättigten Polyesters (Crodapol ® 0-25 der Firma Croda, 70 %ig in Toluol, Hydroxylzahl: 75 mg KOH/g Hydroxyäquivalentgewicht: 748 g),  
10
- 15,12 Gewichtsteile eines acrylierten aliphatischen Urethanoligomeren (IRR 351 der Firma UCB, Hydroxylzahl: 75 bis 90 mg KOH/g, zahlenmittleres Molekulargewicht (theoretisch): 600 Dalton, mittlere Doppelbindungs-Funktionalität (theoretisch): 3,9),  
15
- 6,93 Gewichtsteile eines leitfähigen Titandioxids (Dental WK 500 der Firma Siber-Hegner),
- 4,03 Gewichtsteile Xylol,  
20
- 0,47 Gewichtsteile eines Rheologiehilfsmittels (Bentone ® SD2 der Firma Rheox),
- 0,24 Gewichtsteile eines Dispergiermittels (Antiterra ® U der Firma Byk),  
25
- 0,47 Gewichtsteile eines Verlaufmittels (Disparlon ® LC 900 der Firma King Industries),
- 10,44 Gewichtsteile Ethylethoxypropionat,  
30

- 16,04 Gewichtsteile eines elektrisch leitfähigen Micapigments (Minatec ® 40CM der Firma EM Industries),
- 2,09 Gewichtsteile eines Tackifiers (Polyesterhaftharz LTW der Firma Hüls, 60%ig in Xylol),  
5
- 0,19 Gewichtsteile eines Lithiumsalzkatalysators (Nuodex ® LI der Firma OMG),
- 10 - 0,1 Gewichtsteile eines Photoinitiators (Irgacure ® 819 der Firma Ciba Specialties),
- 0,98 Gewichtsteile eines Photoinitiators (Lucirin ® TPO der Firma BASF Aktiengesellschaft) und  
15
- 12,05 Gewichtsteile Butylacetat sowie
- 20 Gewichtsteile eines HDI-Trimeren (Desmodur ® N 3390 der Firma Bayer-Aktiengesellschaft, 90%ig).
  
- 20 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff wurde mittels üblicher pneumatischer oder elektrostatischer Verfahren auf die unterschiedlichsten porösen Oberflächen, insbesondere von SMC und BMC appliziert.
  
- 25 Nach der Applikation wurden die resultierenden Schichten aus dem Beschichtungsstoff abgelüftet und getrocknet und anschließend mit UV-Strahlung bestrahlt. Es resultierten partiell gehärtete, elektrisch leitfähige Versiegelungen mit einer Trockenschichtdicke zwischen 10 und 50 µm.
- 30 Sie zeichneten sich durch das vollständige Fehlen von Mikrobläschen aus. Sie wiesen eine hervorragende Flexibilität auf und konnten sofort mit

handelsüblichen Primern oder Elektrotauchlacken überlackiert werden. Nach der vollständigen Aushärtung hafteten die resultierenden Primer und Elektrotauchlackierungen hervorragend auf den Versiegelungen.

- 5 Nach einer weiteren Variante wurden nach der Applikation die resultierenden Schichten aus dem Beschichtungsstoff abgelüftet und getrocknet und anschließend mit UV-Strahlung bestrahlt. Anschließend wurden sie während 20 Minuten bei 90°C thermisch gehärtet. Es resultierten gehärtete, elektrisch leitfähige Versiegelungen mit einer
- 10 Trockenschichtdicke zwischen 10 und 50 µm. Sie zeichneten sich durch das vollständige Fehlen von Mikrobläschen aus. Auch in den Schattenzonen der Formteile, insbesondere der SMC und BMC, waren sie vollständig ausgehärtet. Sie wiesen eine hervorragende Flexibilität auf. Die beschichteten Formteile, insbesondere die SMC und BMC, konnten.
- 15 bis zur weiteren Bearbeitung problemlos in Stapeln gelagert werden, ohne daß es zu einer mechanischen Schädigung der Versiegelungen oder zu deren Verkleben kam. Die Überlackierbarkeit der Versiegelungen und die Haftung zwischen ihnen und den darüber befindlichen Lackierungen waren hervorragend.

**Verfahren zum Beschichten mikroporöser Oberflächen****Patentansprüche**

- 5 1. Verfahren zum Beschichten von mikroporösen Oberflächen, die  
Poren einer Weite von 10 bis 1.500 aufweisen, bei dem man die  
betroffenden Oberflächen mit mindestens einem thermisch und mit  
aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff beschichtet,  
wonach man die resultierende(n) Schicht(en) thermisch und mit  
10 aktinischer Strahlung härtet, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Beschichtungsstoff oder mindestens einer der Beschichtungsstoffe
- (a1) mindestens einen Bestandteil mit
- 15 (a11) im statistischen Mittel mindestens zwei funktionellen  
Gruppen pro Molekül, die mindestens eine mit  
aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten,  
die der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dient,  
und gegebenenfalls
- 20 (a12) mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe,
- (a2) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil mit  
mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen
- 25 und
- (a3) mindestens ein Polyisocyanat
- 30 enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1; dadurch gekennzeichnet, daß die isocyanatreaktiven Gruppen (a12) aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxyl-, Thiol-, primären und sekundären Aminogruppen und Iminogruppen, ausgewählt werden.
- 5
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen (a11) aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-,  
10 Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen, ausgewählt verwendet werden.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen (a11) Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen („Doppelbindungen“) sind.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelbindungen in (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Ethenylarylen-,  
20 Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder  
25 Butenylestergruppen vorliegen.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelbindungen in Acrylatgruppen vorliegen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen (a12) Hydroxylgruppen sind.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile (a2) aus der Gruppe, bestehend aus linearen oder verzweigten, blockartig, kammartig oder statistisch aufgebauten Oligomeren und Polymeren, ausgewählt werden.  
10
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Oligomeren und Polymeren (a2) aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylats(co)polymerisaten, Polyestern, Alkyden, Aminoplastharzen, Polyurethanen, Polylactonen, Polycarbonaten, 15 Polyethern, Epoxidharz-Amin-Addukten, (Meth)Acrylatdiolen, partiell verseiften Polyvinylestern und Polyharnstoffen, ausgewählt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch 20 gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment enthält.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch 25 gekennzeichnet, daß die mikroporösen Oberflächen elektrisch leitfähig sind.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die mikroporösen elektrisch leitfähigen Oberflächen metallisch oder nichtmetallisch sind.  
30

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den mikroporösen Oberflächen um die mikroporösen Oberflächen von Formteilen aus Materialien, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Holz, Glas, Leder, Kunststoffen, Mineralstoffen, Schaumstoffen, Fasermaterialien und faserverstärkten Materialien, Metallen und metallisierten Materialien, handelt.  
5
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den metallisierten Materialien um Holz, Glas, Leder, Kunststoffe, Mineralstoffe, Schaumstoffe, Fasermaterialien und faserverstärkte Materialien handelt.  
10
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Mineralstoffen um gebrannten und ungebrannten Ton, Keramik, Natur- oder Kunststein oder Zement, bei den Fasermaterialien um Glasfasern, Keramikfasern, Kohlenstofffasern, Textilfasern, Kunststofffasern oder Metallfasern und Verbunden dieser Fasern sowie bei den faserverstärkten Materialien um Kunststoffe, die mit den vorstehend genannten Fasern verstärkt sind, handelt.  
15  
20
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Metallen um reaktive Gebrauchsmetalle handelt.  
25
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den reaktiven Gebrauchsmetallen um Eisen, Stahl, Zink, Aluminium, Magnesium, Titan und die Legierungen mindestens zweier dieser Metalle handelt.  
30

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Formteile Bauteile für den Kraftfahrzeugbau, sanitäre Artikel, Haushaltsgeräte, Bauteile für Bauwerke im Innen- und Außenbereich, Bauteile für Türen, Fenster und Möbel, industrielle Bauteile, inklusive Coils, Container und Radiatoren, sowie elektrotechnischer Bauteile, inklusive Wickelgüter, sind.  
5
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Formteile SMC (Sheet Moulded Compounds) oder BMC (Bulk Moulded Compounds) sind.  
10
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Härtung bei Temperaturen bis zu 120°Celsius erfolgt.  
15
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schicht aus dem applizierten Beschichtungsstoff trocknet und, vorzugsweise in nicht vollständig ausgehärtetem Zustand, mit aktinischer Strahlung bestrahlt und sofort überlackiert.  
20
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schicht aus dem applizierten Beschichtungsstoff trocknet, mit aktinischer Strahlung bestrahlt und vor der Überlackierung thermisch härtet.  
25
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man die beschichteten Formteile und Compounds vor der Überlackierung, vorzugsweise in Stapeln, lagert.  
30

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten al Application No  
PCT/EP 02/03175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09D175/04 C08J7/08 C08J7/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09D C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 20 799 A (BASF COATINGS AG) 16 November 2000 (2000-11-16) cited in the application example 1 page 3, line 42 - line 44 page 8, line 31 -----	1-15, 18-20
X	US 4 212 901 A (VAN NEERBOS ABRAHAM ET AL) 15 July 1980 (1980-07-15) examples I-XIV -----	1
X	US 4 013 806 A (RICHTER PETER ET AL) 22 March 1977 (1977-03-22) example 1 -----	1,3-6,8, 9,13
P, X	WO 02 10292 A (PPG IND OHIO INC) 7 February 2002 (2002-02-07) claims 1,47 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search  5 July 2002	Date of mailing of the International search report  15/07/2002
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Müller, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	al Application No
PCT/EP 02/03175	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 19920799	A	16-11-2000	DE	19920799 A1		16-11-2000
			AU	3966700 A		21-11-2000
			BR	0010329 A		26-02-2002
			WO	0068323 A1		16-11-2000
			EP	1181337 A1		27-02-2002
US 4212901	A	15-07-1980	NL	7707669 A		10-01-1979
			DE	2862023 D1		28-10-1982
			EP	0000407 A1		24-01-1979
			JP	1196942 C		21-03-1984
			JP	54017967 A		09-02-1979
			JP	58029976 B		25-06-1983
US 4013806	A	22-03-1977	DE	2259360 A1		12-06-1974
			AT	329280 B		10-05-1976
			AT	1010773 A		15-07-1975
			BE	808174 A1		04-06-1974
			CA	1007595 A1		29-03-1977
			CH	614725 A5		14-12-1979
			FR	2208939 A1		28-06-1974
			GB	1450906 A		29-09-1976
			IT	1000184 B		30-03-1976
			JP	1128356 C		24-12-1982
			JP	49087797 A		22-08-1974
			JP	57018535 B		17-04-1982
			NL	7316608 A		06-06-1974
			US	B421608 I5		23-03-1976
WO 0210292	A	07-02-2002	WO	0210292 A1		07-02-2002
			AU	6393000 A		13-02-2002

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intell. als Aktenzeichen  
PCT/EP 02/03175

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09D175/04 C08J7/08 C08J7/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09D C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 20 799 A (BASF COATINGS AG) 16. November 2000 (2000-11-16) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 Seite 3, Zeile 42 – Zeile 44 Seite 8, Zeile 31	1-15, 18-20
X	US 4 212 901 A (VAN NEERBOS ABRAHAM ET AL) 15. Juli 1980 (1980-07-15) Beispiele I-XIV	1
X	US 4 013 806 A (RICHTER PETER ET AL) 22. März 1977 (1977-03-22) Beispiel 1	1, 3-6, 8, 9, 13
P, X	WO 02 10292 A (PPG IND OHIO INC) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Ansprüche 1, 47	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

5. Juli 2002

15/07/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Hilswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Müller, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/03175

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19920799	A	16-11-2000	DE AU BR WO EP	19920799 A1 3966700 A 0010329 A 0068323 A1 1181337 A1	16-11-2000 21-11-2000 26-02-2002 16-11-2000 27-02-2002
US 4212901	A	15-07-1980	NL DE EP JP JP JP	7707669 A 2862023 D1 0000407 A1 1196942 C 54017967 A 58029976 B	10-01-1979 28-10-1982 24-01-1979 21-03-1984 09-02-1979 25-06-1983
US 4013806	A	22-03-1977	DE AT AT BE CA CH FR GB IT JP JP JP NL US	2259360 A1 329280 B 1010773 A 808174 A1 1007595 A1 614725 A5 2208939 A1 1450906 A 1000184 B 1128356 C 49087797 A 57018535 B 7316608 A B421608 I5	12-06-1974 10-05-1976 15-07-1975 04-06-1974 29-03-1977 14-12-1979 28-06-1974 29-09-1976 30-03-1976 24-12-1982 22-08-1974 17-04-1982 06-06-1974 23-03-1976
WO 0210292	A	07-02-2002	WO AU	0210292 A1 6393000 A	07-02-2002 13-02-2002